

明細書

ポリエスチル樹脂およびポリエスチル樹脂積層容器

5

技術分野

本発明は、オキシカルボン酸と芳香族ジカルボン酸、炭素数4以下の脂肪族ジオールを共重合し、特定の密度領域にあるポリエスチル樹脂に関するものである。さらに、詳しくは、グリコール酸を主成分とするオキシカルボン酸と芳香族ジカルボン酸、炭素数4以下の脂肪族ジオールを共重合し、特定の密度領域にある高度なガスバリア性を有するポリエスチル樹脂に関するものである。

10

さらに本発明は、前記共重合ポリエスチル樹脂と、これとは異なる結晶性ポリエスチルの、少なくとも2種類の樹脂層を有する積層体からなる成形体に関する。

15

背景技術

食品包装等に高分子材料を用いる場合、内容物の変質を防ぐためガス透過性が低いことが望まれている。ポリエスチル樹脂ではポリエチレンテレフタレートが成形性、機械物性、ガスバリア性のバランスが優れるため各種の飲料容器などの食品包装材料に使用される例が多くなった。しかしながら、特に長期保存性が求められる食品包装に対してはポリエチレンテレフタレート樹脂をもってしてもガスバリア性が必ずしも十分であるとはいえず、ガスバリア性に優れるポリエスチル樹脂やポリエチレンテレフタレート樹脂のガスバリア性改質材が種々提案されてきた。

特公昭63-40444号にはイソフタル酸とエチレングリコールおよび1,3ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンの共重合体が二酸化炭素、酸素透過性の低い樹脂として提案されているが、これでも

ガスバリア性能が充分であると言えない。

オキシカルボン酸を共重合したポリエステル、例えばポリグリコール酸を利用した検討もなされてきた。米国特許 4 5 6 5 8 5 1 号には、

5 ガスバリア性の改良が開示されている。しかしながら、ポリエチレンテレフタレートとポリグリコール酸は混和性が悪いため、透明な樹脂組成物を得るのは難しく、外観が良好な包装材料にするのは難しいという問題点を有している。また、特開平 10-138371 号にはポリエチレンテレフタレートなどの熱可塑性樹脂とポリグリコール酸の

10 多層容器が、特開平 10-337772 号にはポリグリコール酸からなる中空成形容器が開示されている。しかしながら、ポリエチレンテレフタレートとポリグリコール酸とを多層成形容器にすると接着性が悪いため、実用性を出すためには界面の接着に接着剤を用いらざるを得ず、さらにポリグリコール酸は加水分解しやすく、実用的な包装材料には使用しにくいという問題点を有している。多層成形ボトルとして用いた場合には、ポリグリコール酸はポリエチレンテレフタレートと混和性が良くないため、回収、再資源化することが困難であるという問題点も有している。さらにポリグリコール酸は加水分解しやすく、実用的な包装材料には使用しにくいという問題点を有している。

15 特開 2003-136657 号には、少なくともポリグリコール酸層と熱可塑性ポリエステル樹脂層を含む積層容器が提案されている。しかしながら、ポリグリコール酸はポリエチレンテレフタレートと混和性が良くないため、積層成形ボトルとして用いた場合には透明性が悪化する、さらに積層体を再成形加工した際に透明性が低下し回収、再資源化することが困難であるという問題点も有している。

20

25

また、オキシカルボン酸と芳香族ジカルボン酸を共重合したポリエステルについては特許第 2564469 号、特公平 7-21107 号、

特開昭 61-179226 号などで提案されている。特許第 2564
469 号、特公平 7-21107 号では、ポリエチレンテレフタレー
ト成分と、脂肪族オキシカルボン酸を共重合したポリエチレンイソフ
タレート成分とを多層構造化、あるいはブレンドして用いているが、
5 このオキシカルボン酸含むポリエチレンイソフタレートはオキシカル
ボン酸を充分に多くは含んでおらず、ガスバリア性が十分ではない。
さらに特開昭 61-179226 号でもイソフタル酸とオキシカルボ
ン酸の共重合体が提案されている。しかしながら、この共重合体は、
260°C 以上の高温で製造され、結果として低い密度の共重合体にな
10 っており、ガスバリア性が充分に高いとは言えない。

発明の開示

本発明は上記のような状況を改善するため、高濃度のオキシカルボ
ン酸と芳香族ジカルボン酸とを共重合し、特定の密度領域にあり高度
15 なガスバリア性と実用上問題のない耐加水分解性を有し、ポリエチレ
ンテレフタレートとともに包装材料として使用しても、その回収、再
資源化に支障のないポリエステル樹脂を提案する。

さらに本発明は、透明性および層間の接着性に優れ、再資源化にも
透明性を損なわないポリエステル樹脂積層成形体を提供することを目
20 的とする。

本発明の第 1 の形態は、は、ポリエステル樹脂の全構成単位を 10
0 モル% とするとき、炭素数 5 以下のオキシカルボン酸単位を 4.5 ~
9.9 モル% 含み、炭素数 5 以下のオキシカルボン酸単位と芳香族ジカ
ルボン酸単位と炭素数 4 以下の脂肪族ジオール単位を合計で 9.5 モ
25 ル% 以上含有するポリエステル樹脂であって、オキシカルボン酸の含
有量を M モル% とするとき、ポリエステル樹脂の密度 ρ (kg/m³) との
関係が、 $\rho \geq 1349 + M \times 0.85$ の式を満たすことを特徴とする

共重合ポリエステル樹脂（A）に関するものである。

また、本発明のポリエステル樹脂（A）の好ましい態様は、オキシカルボン酸の含有量をMモル%とするとき、炭酸ガス透過係数PCO₂ (ml·mm/m²·day·atm)との関係が、 $PCO_2 \leq 2.7 - M \times 0.023$ の式を満たすことが好ましい。特に上記ポリエステル中の炭素数5以下のオキシカルボン酸単位がグリコール酸であることが好ましい。また、本発明のポリエステル中の芳香族ジカルボン酸単位が、イソフタル酸単位および／または2,6-ナフタレンジカルボン酸単位および／またはテレフタル酸単位であることが好ましく、中でもイソフタル酸単位がとりわけ好ましい。

また本発明のポリエステル樹脂（A）は、炭素数5以下のオキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、炭素数4以下の脂肪族ジオールとをエステル化し、さらに150°C～250°Cの温度範囲で溶融重縮合させることが好ましい。

さらに本発明のポリエステル樹脂は、本発明は炭素数5以下のオキシカルボン酸エステル、芳香族ジカルボン酸エステル、炭素数4以下の脂肪族ジオールとをエステル交換させ、さらに150°C～250°Cの温度範囲で溶融重縮合させることが好ましい。

本発明の第2の形態は、上記共重合ポリエステル樹脂（A）と、これとは異なる結晶性ポリエステル樹脂（B）からなる2種類の層を少なくとも有する積層体からなるポリエステル樹脂成形体である。

本発明の結晶性ポリエステル樹脂（B）としては、中でもポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン2,6ナフタレート、ポリエチレンイソフタレートが好ましい。

本発明の結晶性ポリエステル樹脂は、DSC（指差走査熱量計）で融解ピークが観測されるものをいう。

本発明のポリエステル樹脂成形体は、(A) 共重合ポリエステル樹脂からなる層および(B) 結晶性ポリエステル樹脂からなる層を少なくとも有する層構造からなり、(A) 共重合ポリエステル樹脂からなる層の少なくとも一方の面が(B) 結晶性ポリエステル樹脂からなる層に接していることが好ましく、とりわけ(A) 層が(B) 層によってはさまれた層構造を有することが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

[ポリエステル樹脂 (A)]

本発明のポリエステル樹脂 (A) は、ポリエステル樹脂の全構成単位を 100 モル% とするとき、炭素数 5 以下のオキシカルボン酸単位を 45 ~ 99 モル% 含み、炭素数 5 以下のオキシカルボン酸単位と芳香族ジカルボン酸単位と炭素数 4 以下の脂肪族ジオール単位を合計で 95 モル% 以上含有するポリエステル樹脂であって、オキシカルボン酸の含有量を M モル% とするとき、ポリエステル樹脂の密度 ρ (kg/m³) との関係が、 $\rho \geq 1349 + M \times 0.85$ の式を満たすことを特徴とするポリエステル樹脂である。芳香族ジカルボン酸ならびに炭素数 4 以下の脂肪族ジオールは、ポリエステル樹脂 (A) の全構成単位を 100 モル% とするとき、通常、0.5 ~ 27.5 モル%、好ましくは 1 ~ 20 モル%、更に好ましくは 1 ~ 15 モル% 含まれる。

ここで用いられる炭素数 5 以下のオキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、4-ヒドロキシ n- 酪酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、5-ヒドロキシ n- 吉草酸、3-ヒドロキシプロピオニ酸などを例示することができる。これらは単独で使用しても 2 種以上を混合して使用しても良い。

これらのオキシカルボン酸の中でも、ガスバリア性が高いポリエステル樹脂が得られることから、グリコール酸、3-ヒドロキシカルボン酸などが好ましく、グリコール酸がより好ましい。これらのオキシ

カルボン酸は該ポリエステル樹脂の全構成単位を 100 モル%とするとき、通常、45～99 モル%、好ましくは 50～98 モル%、更に好ましくは 60～97 モル%含まれる。

本発明において使用される芳香族ジカルボン酸としては、炭素数 8
5～12 の芳香族ジカルボンが挙げられる。具体的にはイソフタル酸、
テレフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などが例
示される。これらの芳香族ジカルボン酸は単独で使用しても、2 種
以上を混合して使用しても良い。これらの芳香族ジカルボン酸の中でも、ガスバリア性、機械物性に優れたポリエステルが得られる点で、
10 イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸から
選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。特にイソフタル酸
を使用することが好ましい。

本発明において使用される炭素数 4 以下の脂肪族ジオール単位とし
ては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジ
15 オール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール等があげられる。
これらの脂肪族ジオールは単独で使用しても、2 種以上を混合して使
用しても良い。これらの中でも、エチレングリコールが好ましい。

(B) 結晶性ポリエステル樹脂からなる層と積層したポリエステル樹
脂成形体においては、炭素数 4 以下の脂肪族ジオール単位としてエチ
20 レングリコールを使用する。芳香族ジカルボン酸ならびにエチレング
リコールは、ポリエステル樹脂 (A) の全構成単位を 100 モル%と
するとき、通常、0.5～27.5 モル%、好ましくは 1～20 モル%、
更に好ましくは 1～15 モル%含まれる。

本発明のポリエステル樹脂 (A) は上述したオキシカルボン酸単位、
25 芳香族ジカルボン酸単位、炭素数 4 以下の脂肪族ジオール単位を合計
で、通常 95 モル%以上、好ましくは 97 モル%以上、更に好ましく
は 99 モル%以上含有している。上記のような範囲でオキシカルボ

ン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位、炭素数4以下の脂肪族ジオール単位を共重合することで、高度なガスバリア性を有し、実用上の耐加水分解性と他のポリエステル樹脂特にポリエチレンテレフタレートとの混和性、接着性の高いポリエステル樹脂を供することができ、好ましい。また、積層体を再成形加工した際に透明性の低下が少なく、リサイクル性に優れる点からも好ましい。

本発明のポリエステル樹脂において、オキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、炭素数4以下の脂肪族ジオール以外にも、組成が範囲を外れない限り、下記に挙げた単位を含むことができる。含有してもよいジカルボン酸の単位としては、具体的に、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸が、また、含有してもよいジオール類の単位としては、具体的に、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ドデカメチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどの脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノール、イソソルバイドなどの脂環族ジオール、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,2-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノール類、ハイドロキノン、レゾルシンなどの芳香族基を含むジオール類が挙げられる。

また、本発明に用いるポリエステル樹脂(A)は必要に応じてエステル形成能を有する官能数3以上のモノマー単位を0.001~2モル%含有してもよく、より好ましくは0.01~0.4モル%含有してもよい。官能数3以上のモノマー単位としては、3以上のカルボ

キシル基を有する多官能カルボン酸類、または3以上のヒドロキシル基を有する多官能アルコール類から導かれる単位、3以上のカルボキシル基およびヒドロキシル基を有する多官能ヒドロキシ酸類が挙げられる。これらの中では、特に3以上のヒドロキシル基を有する多官能

5 アルコール類から導かれる単位を含有するのが好ましい。具体的には、グリセリン、ジグリセリン、(トリスヒドロキシメチル)メタン、1,1,1-(トリスヒドロキシメチル)エタン、1,1,1-(トリスヒドロキシメチル)プロパン、ペンタエルスリトール、ジペンタエリスリトールや、ソルビトール、グルコース、ラクトース、ガラクトース、フルクトース、サッカロースなどの糖類、1,3,5トリスヒドロキシエトキシイソシアヌレートなどの窒素含有多価アルコールから導かれる単位が挙げられる。これらの中でも、グリセリン、1,1,1(トリスヒドロキシメチル)エタン、1,1,1(トリスヒドロキシメチル)プロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールから選ばれるのがより好ましい。

15 本発明のポリエステル樹脂は、オキシカルボン酸の含有量をMモル%とするとき、ポリエステル樹脂の密度 ρ (Kg/m³)との関係が、 $\rho \geq 1349 + M \times 0.85$ の式を満たすことを特徴としている。この様な関係が成り立つポリエステルは、ガスバリア性と機械物性のバランスに優れており、ボトル、フィルムなどの包材として使用する際に特に適している。ここで、密度 ρ は、溶融状態のポリエステル樹脂を氷水中に急冷したペレットを室温で24時間減圧乾燥した後、23°Cにおける四塩化炭素-ヘプタン溶液による密度勾配管を用いて測定した値であり、Mは、重クロロホルム溶液中の400MHz水素核磁気共鳴スペクトルを測定することによって求めた値である。

20 25 例えば、グリコール酸(GA)、イソフタル酸(IA)、エチレングリコール(EG)からなるポリエステルの場合、観測されるシグナルは、
①副生成したジエチレングリコールユニット(DEG)のエーテル酸

素隣接メチレンに由来するもの、②GAユニットのメチレンと、EGユニットのメチレン、さらにDEGユニットのエーテル酸素非隣接メチレンが重なったもの、③IAユニットの環プロトン、の三つに大別される。これら三つのシグナルの強度比を用いて、各モノマーのユニット比を求める。

まず、末端の官能基数を考慮すると、IA由来のカルボン酸ユニット数は、EGおよびDEG由来のヒドロキシリユニット数の和に等しいと仮定できる。そこで、EGユニット数は、シグナル③から求められるIAユニット数と、シグナル①から求められるDEGユニット数の差であるといえる。次に、シグナル②の積分強度は、GAユニット、EGユニット、DEGユニットからなるので、GAユニット数は、シグナル②の積分強度から、EGユニットおよびDEGユニットに起因する積分強度を減じれば求めることができる。以上より、GA、IA、EG、DEGの各ユニット比を求めることができる。

また、本発明のポリエステル樹脂(A)は、オキシカルボン酸の含有量をMモル%とするとき、炭酸ガス透過係数PCO₂ (ml·mm/m²·day·atm)との関係が、 $PCO_2 \leq 2.7 - M \times 0.023$ の式を満たすことが好ましい。ここで、炭酸ガス透過係数は、ポリエステル樹脂のプレスフィルムを成型した後、ジーエルサイエンス社製GPM-250装置を用いて25°Cで測定した値である。

また本発明のポリエステル樹脂(A)は、透明性に優れる成形品が得られる点から、結晶性が低く冷結晶化温度が100°C以上であるか、または結晶性がなく実質的に非晶であることが好ましい。

ここで、結晶性とは、乾燥した室温で1日以上、好ましくは14日以上保管したポリエステル樹脂をDSCにてガラス転移点以下の温度に-50°C/min.以上、好ましくは-100°C以上の速度で冷却し、その温度に5~15分の保持の後、再び溶融成形加工の可能な温

度、好ましくは230°C以上の温度まで10°C/min. の昇温速度で測定した際に認められる融解ピークの大きさで評価することができる。本発明のポリエステル樹脂は、融解ピークの大きさが70J/g以下であることが好ましく、50J/g以下であることがより好ましい。また、冷結晶化温度とは、上記条件でDSCを測定した際に、ガラス転移点以上、融解温度以下の領域で観察される発熱ピーク温度のことであり、このピーク温度は100°C以上であることが好ましく、110°C以上であることがより好ましい。

さらに、実質的に非晶性とは、上記条件でDSCを測定した際に、ガラス転移による熱容量の変化以外に、少なくとも0.5J/g以上のピークが確認できないもののことである。

本発明のポリエステル樹脂(A)の還元粘度(IV: 単位[dL/g])は、通常0.3~2.5、好ましくは0.4~2.0、更に好ましくは0.5~1.5である。

また、上記ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、通常20°C~90°C、好ましくは25°C~80°C、更に好ましくは30°C~70°Cである。

[ポリエステル樹脂(A)の製造方法]

本発明のポリエステル樹脂は、上記のオキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、炭素数4以下の脂肪族ジオールとをエステル化し、さらに150°C~250°Cの温度範囲で溶融重縮合させる方法か、オキシカルボン酸エステル、芳香族ジカルボン酸エステル、炭素数4以下の脂肪族ジオールとをエステル交換させ、さらに150°C~250°Cの温度範囲で溶融重縮合させる方法のいずれかの方法によって製造することができる。このように150°C~250°Cの温度範囲、好ましくは190°C~230°C以下の低温で溶融重縮合を行うと、少量のオリ

ゴマーしか溜出しないため効率よく重合でき、分子量も充分に高いポリエステル樹脂が得られる。その結果、式 1 を満たす密度の高いポリエステル樹脂が得られ、ガスバリア性、機械強度、色相が優れるため好ましい。

5 本発明において、オキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、及び炭素数 4 以下の脂肪族ジオールをエステル化する方法としては、所定のオキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、炭素数 4 以下の脂肪族ジオールを同時にあるいは逐次的に、好ましくは 130～220℃の温度で加圧あるいは常圧にて、直接エステル化する方法が挙げられる。尚、
10 ここで用いるオキシカルボン酸としては、単量体のオキシカルボン酸でも、オキシカルボン酸の環状単量体でも環状多量体、または鎖状多量体でもかまわない。多量体の具体例としては、グリコライド、ラクタイドや各種ラクトン類が挙げられる。

上記の反応を行う際には、ジカルボン酸原料合計 1 モルに対して、
15 ジオール原料 1.01～3.5 モル、好ましくは 1.1～3.0 モル、オキシカルボン酸原料を 1.35 モル～1.8 モル、好ましくは 2 モル～1.8 モル、より好ましくは 3 モル～1.8 モルの割合で仕込み、反応させるのが好ましい。上記のエステル化反応は、全く触媒を添加しなくてもよいし、濃硫酸や p-トルエンスルホン酸などの酸や金属錯体
20 などの触媒の存在下行っても良いが、無触媒で行うのが好ましい。

また、本発明において、オキシカルボン酸エステル、芳香族ジカルボン酸エステル、及び炭素数 4 以下の脂肪族ジオールをエステル交換させる方法としては、所定量のオキシカルボン酸エステル、芳香族ジカルボン酸エステル、炭素数 4 以下の脂肪族ジオールとを、130～
25 220℃の温度で常圧下に、低級モノアルコールを留出しながらエステル交換を行う方法が挙げられる。

上記の反応は、ジカルボン酸原料合計 1 モルに対して、ジオール原

料1. 0.1～4モル、好ましくは1.2～3.2モル、オキシカルボン酸エステル原料を1.35モル～1.8モル、好ましくは2モル～1.8モル、より好ましくは3モル～1.8モルの割合で仕込み、反応させるのが好ましい。上記のエステル交換反応は、通常、各種の酢酸マンガン、酢酸亜鉛などの金属錯体の存在下に行われる。
5

次いで、上記のような方法で得た低重合体を、重合触媒と安定剤の存在下に、150℃～250℃の温度範囲、好ましくは190～230℃の温度範囲で、10Torr以下好ましくは2Torr以下の減圧条件下で攪拌を加えながらエチレングリコールなどのジオールを主体とする成分を溜出しながら1時間～24時間、好ましくは2時間～12時間、溶融重縮合を行うことで所定のポリエステル樹脂を製造することができる。
10

また、ここで用いる重合触媒としては、ナトリウムなどのアルカリ金属、マグネシウムなどのアルカリ土類金属や、アルミニウム、亜鉛、スズ、チタン、銅、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、ゲルマニウム、鉄、アンチモン、バナジウム、などの金属の有機錯体、酸化物、単体を用いることができるが、特に、亜鉛、スズ、チタン、コバルト、ゲルマニウム、アンチモンなどの遷移金属の有機錯体あるいは、酸化物が好ましく、二酸化ゲルマニウムが特に好ましい。
15

さらに、これらの反応は、各種安定剤や着色防止剤の存在下で行つても構わない。安定剤や着色防止剤としては、リン化合物や、ヒンダードフェノール化合物などが例示される。これらの中では、特にリン化合物を含有するのが好ましい。リン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ポリリン酸などの無機リン化合物、トリメチルリン酸やジフェニルリン酸などのリン酸エステル化合物、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトなどの亜リン酸エステル化合物などがあげられる。
20
25

[ポリエステル樹脂 (A) の用途]

本発明のポリエステル樹脂 (A) は通常の成形方法によりフィルム、シート、中空成形容器その他種々の形状をした成形体の素材として未延伸の状態で使用することもできる。さらに、該ポリエステル樹脂を 5 延伸状態でフィルム、シート、中空成形容器として成形しても、ガスバリア性がさらに優れた成形体が得られる。

本発明のポリエステル樹脂には必要に応じて従来のポリエステルに配合されている耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、核剤、無機充填剤、滑剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、帯電防止剤、防 10 曇剤、顔料、酸素吸収剤、加水分解抑制剤、末端封止剤、塩酸吸収剤など適宜量が配合されていても差しつかえない。

これらの中では、耐熱安定剤、着色防止剤、加水分解抑制剤、塩酸吸収剤を含有するとポリエステル樹脂の耐熱安定性、耐加水分解性が改良されるため好ましい。

15 耐熱安定剤の中では、特にリン化合物が好ましい。リン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ポリリン酸などの無機リン化合物、トリメチルリン酸やジフェニルリン酸などのリン酸エステル化合物、トリフェニルホスファイト、トリス (2,4-ジ-t-ブチルフェニル) ホスファイトなどの亜リン酸エステル化合物などがあげられる。また、加水分解 20 抑制剤としては、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、が例示される。この中では、特にポリカルボジイミド (例えば商品名: カルボジライト <登録商標> : 日清紡社製)、ビスオキサゾリン、1,3 ビス (4,5-ジヒドロ-2-オキサゾリル) ベンゼン、1,4 ビス (4,5-ジヒドロ-2-オキサゾリル) ベンゼンが例示される。また、塩酸吸収剤としてはステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛などの脂肪酸金属塩、ハイドロタルサイト、エポキシ樹脂 (たとえば商品名: セロキサイド 25 2021 : ダイセル化学社製) が例示される。

本発明のポリエステル樹脂（A）は、他の樹脂のガスバリア性改質材としてブレンドして用いてもいい。本発明のポリエステル樹脂を添加する他の樹脂の種類としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ポリオレフィンなどのポリオレフィン樹脂や、ポリエステル樹脂、5 ポリアミド樹脂などの樹脂が挙げられ、これらの中ではポリエステル樹脂が均一に混合されるという点で好ましい。本発明のポリエステル樹脂を添加するポリエステル樹脂としては、具体的に、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリエチレン2, 10 6ナフタレート、ポリトリメチレン2, 6ナフタレート、ポリブチレン2, 6ナフタレート、ポリヘキサメチレン2, 6ナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリトリメチレンイソフタレート、ポリブチレンイソフタレート、ポリヘキサメチレンイソフタレート、ポリ1, 4シクロヘキサンジメタノールテレフタレートの芳香族ポリエス15 テルや、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペートなどの脂肪族ポリエステルが挙げられる。これらの中では、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン2, 6ナフタレートが好ましく、ポリエチレンテレフタレートがより好ましい。

本発明のポリエステル樹脂（A）は、上記のような他のポリエステル樹脂と溶融混合して添加するのが好ましい。または、溶融混合後さらに固相重合を行っても構わない。溶融混合を行う温度は、本発明のポリエステル樹脂と他のポリエステル樹脂の流動温度以上の温度であればどの温度でも構わないが、180～300℃の温度範囲、好ましくは220～290℃の温度範囲であることが望ましい。また、溶融混合を行う時間は、30秒～4時間の間が好ましく、1分～2時間の

間がより好ましい。

この溶融混合を行う装置としては、一軸押出機、二軸押出機、プラストミル、ニーダーや、各種の押出成形機や射出成形機、あるいは、攪拌装置、減圧装置の付いた反応器などが挙げられる。また、この溶
5 融混合は不活性気体雰囲気下および／または減圧下で行われるのが望
ましい。

さらに、溶融混合にて得られたポリエステル樹脂組成物は、さらに、
その融点以下の温度で、減圧下あるいは不活性気流下にて 20 分～1
10 00 時間の範囲で保持し、固相重合を行ってもよい。固相重合の方法
は公知の方法を採用することができ、例えば、不活性ガス雰囲気下に
ポリエステル樹脂組成物のペレットを 80 ℃～融解ピーク温度以下 3
0 ℃の温度範囲の下に 1～300 分保つことにより予備結晶化を行つ
た後、130 ℃～融解ピーク温度以下 10 ℃の温度範囲で 1～100
15 時間保つことにより固相重合を行うことができる。固相重合を行つた
樹脂は、分子量が大きくなり、機械的強度が向上するとともに、低分
子量成分含有量が低減するため好ましい。

得られた樹脂組成物は通常の成形方法によりフィルム、シート、中
空成形容器その他種々の形状をした成形体の素材として未延伸の状態
で使用することもできる。

20 さらに、該樹脂組成物を延伸状態でフィルム、シート、中空成形容器
として成形しても、ガスバリア性がさらに優れた成形体が得られる。

本発明のポリエステル樹脂 (A) は単体で用いても良いが、さらに
他の樹脂と積層した形態で製造および使用することも可能である。成
形体としては、シート、板状物、管状物のみならず、種々の中空体、
25 容器などの形状の成形体に適用できる。該積層成形体は従来から公知
の方法によって製造することができる。

本発明のポリエステル樹脂 (A) と積層するのに用いる他の樹脂と

しては、ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ポリオレフィンなどのポリオレフィン樹脂や、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂などの樹脂が挙げられ、これらの中ではポリエステル樹脂が界面の安定性が良好で、特別な接着剤を用いる必要がないため好ましい。さらにこの積5層するポリエステル樹脂は結晶性ポリエステルであることが望ましい。以下結晶性ポリエステルについて説明する。

[結晶性ポリエステル樹脂 (B)]

本発明の結晶性ポリエステル樹脂 (B) としては、具体的に、ポリ10エチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリエチレン2, 6ナフタレート、ポリトリメチレン2, 6ナフタレート、ポリブチレン2, 6ナフタレート、ポリヘキサメチレン2, 6ナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリトリメチレンイソフタレート、ポリブチレンイソフタレート、ポリヘキサメチレンイソフタレート、ポリ1, 4シクロヘキサンジメタノールテレフタレートの芳香族結晶性ポリエステルや、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペートなどの脂肪族結晶性ポリエステル、ポリエチレンテレフタレートーアジペート、ポリエチレンテレフタレートーサクシネート、ポリブチレンテレフタレートーアジペートなどの半芳香族結晶性ポリエステルが挙げられる。

これらの中では、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン2, 6ナフタレート、ポリエチレンイソフタレートの結晶性ポリエステル樹脂が特に好ましい。とりわけポリエチレンテレフタレートが好ましい。

上記ポリエステル樹脂は、モノマー単位の合計を100モル%とす

るとき、主成分であるジカルボン酸、ジオール単位以外のモノマー単位を20モル%以下の範囲で含有しても構わない。

含有してもよいジカルボン酸の単位：フタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 5 4-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-スルホンビス安息香酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-スルフィドビス安息香酸、4, 4'-オキシビス安息香酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸。

含有してもよいジオール類：ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 15 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ドデカメチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどの脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族ジオール、1, 3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノール類、ハイドロキノン、レゾルシンなどの芳香族基を含むジオール類。

含有してもよいヒドロキシカルボン酸単位：グルコール酸、ジグルコール酸、乳酸、3ヒドロキシブチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、25 m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシメチル安息香酸、m-ヒドロキシメチル安息香酸、p-(2-ヒドロキシエチル)安息香酸、m-(2-ヒドロキシエチル)安息香酸。

結晶性は D S C (指差走査熱量計) で融解ピークが観測されるか否かにより判断される。ここで、D S C の融解ピークは、常圧の窒素あるいはヘリウム気流下で、樹脂組成物を溶融成形加工可能な温度で一度、溶融させた後、-300°C/分程度の冷却速度で室温まで急冷し固化させた後、再度溶融温度まで10°C/分の昇温速度で測定することにより得られる。融解ピーク温度は50~300°Cの範囲にあることが好ましい。また、測定したピークの面積から融解熱が求められるが、その融解熱 $\Delta H_{f\ b}$ は1 (J/g) 以上であることが好ましく、10 (J/g) 以上であることがより好ましい。

10

[ポリエステル樹脂 (A) (B) からなる成形体]

本発明のポリエステル樹脂包装材料が積層構造に形成される場合、その層形成に特に限定はなく、層の数にも特に限定はないが、実際上は5層、好ましくは3層までの構成を有するものでよい。

15 共重合ポリエステル (A) 層の少なくとも一方の面がポリエステル樹脂 (B) 層に接していることが接着性の面から好ましい。

また、一般には、ポリエステル樹脂 (B) 層を包装材料の最内層として形成するのが好ましく、3層構造とする場合にはオキシカルボン酸共重合ポリエステル (A) 層を中間層として形成するとよい。特に、20 結晶性ポリエステル樹脂 (B) に比べ、オキシカルボン酸共重合ポリエステル (A) の加水分解を受けやすい場合には、(A) 層を、水分に直接接触しない中間層として形成するのが好ましい。

本発明の包装材料としては、例えばボトル、カップ等、延伸を伴う成形方法により得られる容器が例示される。また、未延伸のシートを25 深絞り成形して得られる容器、パイプを有底化して延伸した容器であってもよい。更にシート又はそれを真空又は圧空成形したトレイ状のものも含む。これらの包装材料を得る方法としては、例えばボトルの

場合、従来公知の押出プロー成形方法、あるいは2軸延伸プロー成形方法があるが、ボトルの機械的物性、熱的物性や生産性を考慮すると2軸延伸プロー成形方法が有利である。2軸延伸プロー成形方法の場合、膨張可能な幾何学的形状物、すなわち容器前駆成形体を延伸温度に加熱した後、吹込金型内で軸方向に移動する延伸ロッドと圧縮気体の吹込みによって延伸させるか、あるいは軸方向に移動するパイプ前駆成形体を延伸温度に加熱し、送り速度と引取速度の差で延伸後有底化し、圧縮気体の吹き込みにより周方向に延伸させてボトルの形に賦形することができる。

10 積層構造を有する容器前駆成形体は、例えば通常の射出成形機又は複数個の溶融射出装置を有する成形機により、内層から順次段階的に成形することにより、あるいは複数台の射出シリンドラーを有する成形機を用い、单一の金型に1回型締め動作で、溶融したオキシカルボン酸共重合ポリエステル（A）層及びポリエステル樹脂（B）層を、タイミングをずらして連続的かつ交互に、もしくはほぼ同時に射出することにより、先に射出したポリエステル樹脂（B）層を内外表層に、後から射出した共重合ポリエステル（A）層を中間層に形成せしめることにより、あるいは積層押出成形機により形成した積層パイプの一端を有底化すること等によって得られる。射出成形する場合の射出シリンドラー温度はオキシカルボン酸共重合ポリエステル（A）では190°C～300°C、好ましくは200°C～230°Cである。また、ポリエステル樹脂（B）ではその樹脂組成によって異なるが、ポリエチレンテレフタレートの場合、260°C～300°Cが好ましい。

25 次に、容器前駆成形体あるいは積層パイプ前駆成形体の加熱は、通常プロックヒーターや赤外線ヒーター等の通常発熱体を有する加熱オーブン中で行うことができる。積層容器前駆成形体の場合の延伸温度はポリエステル樹脂（B）単体からなる容器前駆成形体の延伸温度とほ

ば同じである。例えば、ポリエステル樹脂（B）にポリエチレンテレフタレートを使用した場合、2軸延伸プロー成形における延伸温度は90°C～140°C、好ましくは100°C～120°Cである。

5 [実施例]

次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。

①密度 ポリエステル樹脂の密度は、密度勾配管法（23°C）により測定した。

10 ②還元粘度 ポリエステル樹脂の還元粘度IVは、フェノールとテトラクロルエタン混合溶液（重量比1/1）中、25°Cで測定した。

③組成 ポリエステル樹脂の組成は、重クロロホルム溶液の400MHz水素核磁気共鳴スペクトルを測定することによって求めた。例えば実施例1について、各シグナルの帰属は、以下の通りであり、積分強度比より組成を算出した。

15 δ 3.5 – 4.0 ppm (1.02H、ジエチレングリコールユニットのエーテル酸素隣接メチレン)、 δ 4.1 – 5.1 ppm (13.88H、グリコール酸ユニットのメチレン、エチレングリコールユニットのメチレンおよびジエチレングリコールユニットのエーテル酸素非隣接メチレン)、 δ 7.4 – 8.8 ppm (4.0H、イソフタル酸ユニットの環プロトン)

20 $\cdot DEG = 1.02/4 = 0.255$ ユニット

$\cdot IA = 4.0/4 = 1.0$ ユニット

$\cdot EG = IA - DEG = 1.0 - 0.255 = 0.745$ ユニット

$\cdot GA = (13.88 - 4EG - 4DEG) / 2 = (13.88 - 2.$

$98 - 1.02) / 2 = 4.94$ ユニット

25 従って、 $GA / IA / EG / DEG = 4.94 / 1.0 / 0.745 / 0.255$ (ユニット) = 71.2 / 14.4 / 10.7 / 3.7 (モル%) となる。

④ガラス転移温度 ポリエスチル樹脂のガラス転移温度は、示差走査型熱量計 S S C 5 2 0 0 H型（セイコー電子工業社製）を用いて測定した。あらかじめよく乾燥させた樹脂から試料をサンプルパンに 10 mg 秤量し、窒素雰囲気中、室温から 200°Cまで昇温（昇温速度 1 5 0 0 °C/分）して 200°Cで 5 分間保持した後、-50°Cまで急冷（降温速度 1 0 0 °C/分）して -50°Cで 10 分間保持し、次いで 20 0 °Cまでの昇温（昇温速度 = 1 0 °C/分）過程で測定を行った。付属の解析ソフトでガラス転移温度、融点における融解熱、冷結晶化温度を求めた。

10 ⑤ガスバリア性 ポリエスチル樹脂のプレスフィルムのガスバリア性について、炭酸ガス透過係数はジーエルサイエンス社製 G P M - 2 5 0 装置を用いて、また酸素ガス透過係数は、モコン（MOCON）社製オキシトラン（OXTRAN）装置を用いて、それぞれ 25°Cで測定した。

15 ⑥透明性 ポリエスチル樹脂の透明性はヘイズメーター（日本電光社製）を用いてプレスフィルムの値にて求めた。

⑦耐加水分解性 ポリエスチル樹脂の耐加水分解性は 23°C相対湿度 50%下に 2ヶ月フィルムを保存して、フィルムの状態変化を観察し、下の評点で評価した。

○：変化無し ×：フィルムの強度が著しく低下する

20

（実施例 1）

25 グリコール酸 100 重量部、イソフタル酸 29.7 重量部、エチレングリコール 38.9 重量部、トリメチロールエタン 0.08 重量部を反応槽に仕込み、窒素雰囲気の常圧下、攪拌下に 130～200°Cで、生成する水を留去しながら約 24 時間、透明化するまでエステル化反応を行った。

得られたポリエスチルオリゴマーを攪拌装置、留出管を装備したガラ

ス製反応器に仕込んだ。留出管は真空ポンプと減圧調整器からなる真空装置に接続されており、蒸発物を留去可能な構造となっている。ここにゲルマニウム系触媒（二酸化ゲルマニウム 6.7 wt %含有）を0.6重量部添加した。まず窒素気流下200°Cで攪拌下約30分5反応し、その後その系を200°Cに保ったまま、約1時間で約0.8 torrまで減圧にし、その後約10時間で約0.8~0.5 torrの条件で、225°Cまで攪拌しながら昇温して反応を行い、生成するエチレングリコールを系外に留去した。この重縮合反応の間、反応物の粘度は時間の経過とともに増大した。

10 この反応によって得られたポリエステル樹脂の密度は、1426 kg/m³であった。還元粘度IVは、0.635 dl/gであった。また、この重縮合物中のグリコール酸、イソフタル酸、エチレングリコール、およびジエチレングリコールの各成分単位の組成はそれぞれ71.0モル%、14.5モル%、10.1モル%、および4.4モル%であった。また、このポリエステル樹脂は非晶であり、ガラス転移温度は41.0°Cであった。

このポリエステル樹脂を約40°Cで約20時間減圧下に乾燥後、2枚の真鍮板、アルミ板および離型フィルムの間に所定量をはさみ、200°Cで溶融させ、10 MPaで1分間圧縮したのち、20°Cの温度に設定した圧縮成形機で再び10 MPaで圧縮冷却し、約70 μの厚みをもつプレスフィルムを作製した。得られたフィルムを用い、そのガスバリア性を測定した結果、炭酸ガス透過係数は0.85 cm³·mm/m²·day·atm、酸素透過係数は0.34 cm³·mm/m²·24h·atmであった。また得られたフィルムは透明でヘイズ値は0.5%であった。このフィルムを所定の条件に保持して耐加水分解性を評価したが、特に変化はなく、良好な耐加水分解性を示した。これら結果を表1に示す。

(実施例 2)

実施例 1 と同様に、グリコール酸 100 重量部、イソフタル酸 24.3 重量部、エチレングリコール 25 重量部、トリメチロールエタン 0.11 重量部を仕込み、所定の方法でエステル化反応を実施した (7 時間)。その後、ゲルマニウム系触媒 (二酸化ゲルマニウム 6.7 wt % 含有) を 0.4 重量部添加し、所定の方法で 7.5 時間反応を行った。得られたポリエステル樹脂について、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

10 (実施例 3)

実施例 1 と同様に、グリコール酸 100 重量部、イソフタル酸 54.9 重量部、エチレングリコール 52.2 重量部、トリメチロールエタン 0.4 重量部を仕込み、所定の方法でエステル化反応を実施した (6 時間)。その後、ゲルマニウム系触媒 (二酸化ゲルマニウム 6.7 wt % 含有) を 0.5 重量部添加し、所定の方法で 6.3 時間反応を行った。得られたポリエステル樹脂について、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

(実施例 4)

20 実施例 1 と同様に、グリコール酸 100 重量部、イソフタル酸 12.1 重量部、エチレングリコール 5.9 重量部とを所定の方法でエステル化反応を実施した (6 時間)。その後、ゲルマニウム系触媒 (二酸化ゲルマニウム 6.7 wt % 含有) を 0.4 重量部添加し、所定の方法で 3.5 時間反応を行った。

25 得られたポリエステル樹脂について、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

(実施例 5)

2, 6 ナフタレンジカルボン酸ジメチル 122.1 重量部とエチレングリコール 62.1 重量部、酢酸マンガン 0.06 重量部とを 160°C ~ 220°C の温度でメタノールを留出させてエステル交換反応を行った。次いで、この反応で得られた反応物 4.1 重量部とグリコール酸 100 重量部とを実施例 1 と同様の方法でエステル化反応を実施した。次いで、得られた反応物 4.1 重量部とグリコール酸 100 重量部について所定の方法でエステル化反応を実施した(6 時間)。その後、ゲルマニウム系触媒(二酸化ゲルマニウム 6.7 wt% 含有)を 0.38 重量部添加し、所定の方法で 7.5 時間反応を行った。得られたポリエステル樹脂について、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

(比較例 1)

15 グリコライド(ベーリンガー・イングルハイム社製) 100 重量部とラウリルアルコール 0.06 重量部を溶解したクロロホルム溶液、塩化スズ 0.03 重量部を溶解したクロロホルム溶液とを攪拌装置、留出管を装備したガラス製反応器に仕込み、充分に窒素ガス置換を行った後、常圧、180°C で攪拌し加熱を行った。約 1 時間で系内は固化したので、攪拌を停止し、次いで 1 時間そのまま加熱を続けた。その後、250°C に加熱し、固体を溶解させ、ポリマーを取り出した。このように得られたポリグリコール酸樹脂($T_g = 43^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 223^\circ\text{C}$ 、PMMA 换算数平均分子量 10 万 [ヘキサフルオロ-2-プロパノール溶媒])について、実施例 1 と溶融温度を 240°C にする以外は同様の方法でプレスフィルムを作成した。このフィルムのガスバリア性を測定した結果、炭酸ガス透過係数は $0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、酸素透過係数

数は $0.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ であったが、得られたフィルムのヘイズは 6.5 % であり不透明であった。このフィルムについて所定の方法で耐加水分解性を評価したところ、手で持ち上げるだけでボロボロに崩壊した。

5

(比較例 2)

ポリエチレンテレフタレート (IV = 0.818 dl/g) について、実施例 1 と溶融温度を 280°C にする以外は同様の方法でプレスフィルムを作成した。このフィルムのガスバリア性を測定した結果、炭酸ガス透過係数は $2.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、酸素透過係数は $5.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ であった。

(表1)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
密度 [kg/m ³]	1426	1417	1396	1473	1492	1590	1334
I V [dl/g]	0.635	0.770	0.906	0.771	0.751	不溶解	0.818
ガラス転移 温度 [°C]	41.0	43.9	49.1	38.8	41.7	(43)*1	75
冷結晶化温度 [°C]	—	—	—	—	142.8	—	—
融解熱 [J/g]	—	—	—	—	8.7	68.4	—
組成 *4 [mol%]	GA IA TA 2, 6NDA EG DEG	71.2 14.4 — — 10.7 3.7	63.1 18.5 — — 15.0 3.4	50.8 24.6 — — 21.8 2.8	86.9 6.6 — — 6.0 0.60	95.6 — — 2.2 1.8 0.4	100*2 — — — — —
炭酸ガス透過係数 *3	0.85	0.95	1.32	0.3	0.17	0.1	26
酸素透過係数 *3	0.34	—	—	0.1	0.05	0.03	5.3
透明性 Haze (%)	0.7	0.5	0.5	0.6	0.6	65	0.8
耐加水分解性	○	○	○	○	○	×	○
1349+0.85*M	1410	1403	1392	1423	1430	1434	1349

*1 ガラス転移温度が不明瞭

*2 溶媒に溶解しなかったため推定値

*3 単位 [ml · mm/m² · day · atm]

5 *4 GA: グリコール酸、IA: イソフタル酸、TA: テレフタル酸、2, 6NDA:
2, 6ナフタレンジカルボン酸、EG: エチレングリコール、DEG: ジ
エチレングリコール

(実施例6)

10 20mmΦ一軸押出機2台から構成され、一方から押し出された樹脂
が他方から押し出された樹脂の層間に入るように設計されたTダイを
装着した2種3層フィルム成形機において、ポリエチレンテレフタレ
ート(70°Cで24時間真空乾燥、IV=0.818dl/g)をシリン
ダー温度270~280°C、実施例1のポリエステル樹脂(50°Cで
15 24時間真空乾燥)をシリンダー温度200~220°C、ダイ温度を
260°Cで共押し出し、65°Cに設定されたロールにて冷却してフィル

ムを成形した。グリコール酸共重合ポリエスチル樹脂が内層、ポリエチレンテレフタレートが外層の2種3層のフィルムが得られた。得られたフィルムは透明で、各層は互いに引き剥がすことができず、断面を顕微鏡で観察し、厚みを測定した。外層は、それぞれ厚み35ミクロンのポリエチレンテレフタレート、中間層は、厚み35ミクロンのグリコール酸系ポリエスチルから構成されていた。このフィルムについて、二軸延伸装置（岩本製作所製）を用いて予熱温度100°C、予熱時間3分、延伸倍率3倍×3倍、延伸速度25mm/秒の同時二軸延伸を試みたところ、延伸性は良好で、良好な延伸フィルムが得られた。

結果を表2に示す。

(比較例3)

実施例1に換え、比較例1のポリグリコール酸を用い、そのシリンド温度を240°C～220°Cにした以外は、実施例4と同様の方法で2種3層フィルムを得た。得られたフィルムは不透明で、各層間にノッチを入れると簡単に剥離した。次いで、得られた多層フィルムについて実施例4と同様の方法で二軸延伸を試みたが、延伸性が悪く、延伸フィルムに成形することはできなかった。

20 (表2)

	実施例6	比較例3
中間層に用いたポリエスチル樹脂	実施例1の共重合ポリエスチル	比較例1のポリグリコール酸
PET共押出フィルムとの接着性	良好	不良(剥離)
2軸延伸性	良好	延伸不可

(実施例7)

実施例1で得られたポリエスチル樹脂(G170、物性を表3に示す)とポリエチレンテレフタレート(PET;三井化学株式会社製:J1

25) を予備乾燥して樹脂中の水分を除去した後、共射出成形機（日精エー・エス・ビー機械株式会社製：ASB-50T）を使用して、開口端部がPET単層構造を有し、胴部及び底部はPET/GI70/PETの3層構造を有する容器前駆成形体（プリフォームと呼ぶ）（重量：約32g）を射出成形した。このとき、シリンダー温度はGI70を200°C、PETを270°Cとし、射出成形金型の金型温度は10°Cとした。この積層プリフォームの開口端部を赤外線ヒーターにより180°Cに加熱し、結晶化させた。

次いで、2軸延伸ブロー延伸成形機（SIDEL社製：SBO LA B）を使用し、開口端部を結晶化したプリフォームの胴部を赤外線ヒーターにより110°Cまで加熱し、金型温度を150°Cに設定したブロー金型内で圧縮空気を吹き込み、容量500m³の積層容器を成形した。延伸倍率は約7倍（軸方向約2.2倍、周方向約3.2倍）とした。ブロー成形において成形した容器を10秒間金型に密着させ、容器胴部全体を熱固定した。その後、容器内部に冷却用の空気を3秒間吹き込み、金型から容器を取り出した。得られた容器の物性を表4に示す。

（実施例8）

20 実施例4で得られたポリエステル樹脂（GI90、物性を表3に示す）をGI70に代えて使用した以外、実施例7と同様の方法で容器の成形を行った。得られた容器の物性を表4に示す。

（実施例9）

25 グリコール酸100重量部、イソフタル酸5.7重量部、エチレングリコール2.8重量部を使用した以外は実施例1と同様の方法でエステル化反応を実施した。その後、ゲルマニウム系触媒（二酸化ゲルマ

ニウム 6. 7 w t % 含有) を 0. 44 重量部添加し、実施例 1 と同様の方法で反応物の溶融粘度がある程度高くなるまで重縮合反応を行った。得られたポリエステル樹脂の還元粘度 IV は 0. 22 d1/g であった。さらに得られたポリエステル樹脂のペレットについて常圧 5 窒素ガス気流下 130°C で 2 時間予備結晶化を行った後、190°C で 48 時間固相重合を行った。得られたポリエステル樹脂 (GI95) の物性を表 3 に示す。

次いで、GI70 に代えて GI95 を使用し、GI95 のシリンダー 10 温度を 210 ~ 220°C とした以外、実施例 7 と同様の方法で容器の成形を行った。得られた容器の物性を表 4 に示す。

(実施例 10)

グリコール酸 100 重量部、イソフタル酸 2. 2 重量部、エチレングリコール 1. 1 重量部を使用した以外実施例 1 と同様の方法でエステル化反応を実施した。その後、ゲルマニウム系触媒 (二酸化ゲルマニウム 6. 7 w t % 含有) を 0. 44 重量部添加し、実施例 1 と同様の方法で反応物の溶融粘度がある程度高くなるまで重縮合反応を行った。得られたポリエステル樹脂の還元粘度 IV は 0. 35 d1/g であった。さらに得られたポリエステル樹脂のペレットについて実施例 20 9 と同様の方法で固相重合を行った。得られたポリエステル樹脂 (GI98) の物性を表 3 に示す。

次いで GI70 に代えて GI98 を使用し、GI98 のシリンダー温度を 210 ~ 220°C とした以外、実施例 7 と同様の方法で容器の成形を行った。得られた容器の物性を表 4 に示す。

25

(実施例 11)

グリコール酸 100 重量部、ビスヒドロキシエトキシテレフタレート

6. 8 重量部を使用した以外実施例 1 と同様の方法でエステル化反応を実施した。その後、ゲルマニウム系触媒（二酸化ゲルマニウム 6. 7 w t % 含有）を 0. 4 2 重量部添加し、実施例 1 と同様の方法で反応物の溶融粘度がある程度高くなるまで重縮合反応を行った。得られたポリエステル樹脂の還元粘度 I V は 0. 3 7 0 d 1 / g であった。
5 さらに得られたポリエステル樹脂のペレットについて実施例 9 で行ったのと同様の方法で固相重合を行った。得られたポリエステル樹脂（G T 9 6）の物性を表 3 に示す。
10 次いで G I 7 0 に代えて G T 9 6 を使用し、G T 9 6 のシリンドー温度を 2 1 0 ~ 2 2 0 °C とした以外、実施例 1 と同様の方法で容器の成形を行った。得られた容器の物性を表 4 に示す。

（実施例 1 2）

15 実施例 5 で得られたポリエステル樹脂（G N 9 8、物性を表 3 に示す）を G I 7 0 に代えて使用し。G N 9 8 のシリンドー温度を 2 1 0 ~ 2 2 0 °C とした以外、実施例 7 と同様の方法で容器の成形を行った。得られた容器の物性を表 4 に示す。

（比較例 4）

20 グリコール酸 1 0 0 重量部のみを使用した以外実施例 1 と同様の方法でエステル化反応を実施した。その後、ゲルマニウム系触媒（二酸化ゲルマニウム 6. 7 w t % 含有）を 0. 4 4 重量部添加し、実施例 1 と同様の方法で反応物の溶融粘度が充分高くなるまで重縮合反応を行った。得られたポリエステル樹脂（P G A）の物性を表 3 に示す。
25 次いで、G I 7 0 に代えて P G A を使用し、P G A のシリンドー温度を 2 3 0 °C とした以外、実施例 1 と同様の方法で容器の成形を行った。得られた容器の物性を表 4 に示す。

(比較例 5)

MXD 6 ナイロン（三菱ガス化学株式会社製：Reny 6007）と PET（三井化学株式会社製：J125）を予備乾燥して樹脂中の水分 5 を除去した後、共射出成形機（日精エー・エス・ビー機械株式会社製：ASB-50T）を使用して、開口端部が PET 単層構造を有し、胴部及び底部は PET/MXD 6 ナイロン/PET の 3 層構造を有するプリフォーム（重量：約 32 g）を射出成形した。このとき、シリンダー温度は MXD 6 ナイロン、PET とも 280 °C とし、射出成形金型 10 の金型温度は 10 °C とした。この積層プリフォームの開口端部を赤外線ヒーターにより 180 °C に加熱し、結晶化させた。

次いで、2 軸延伸プロー延伸成形機（SIDEL 社製：SBO LAB）を使用し、開口端部を結晶化したプリフォームの胴部を赤外線ヒーターにより 110 °C まで加熱し、金型温度を 150 °C に設定したプロー金型内で圧縮空気を吹き込み、容量 500 ml の積層容器を成形 15 した。延伸倍率は約 7 倍（軸方向約 2.2 倍、周方向約 3.2 倍）とした。プロー成形において成形した容器を 10 秒間金型に密着させ、容器胴部全体を熱固定した。その後、容器内部に冷却用の空気を 3 秒間吹き込み、金型から容器を取り出した。得られた容器の物性を表 4 20 に示す。

(比較例 6)

EVOH樹脂（株式会社クラレ製：EVAL F101B）と PET（三井化学株式会社製：J125）を予備乾燥して樹脂中の水分を除去 25 した後、共射出成形機（日精エー・エス・ビー機械株式会社製：ASB-50T）を使用して、開口端部が PET 単層構造を有し、胴部及び底部は PET/EVOH/PET の 3 層構造を有するプリフォーム

(重量：約32g)を射出成形した。このとき、シリンダー温度はEVOHを190°C、PETを280°Cとし、射出成形金型の金型温度は10°Cとした。この積層プリフォームの開口端部を赤外線ヒーターにより180°Cに加熱し、結晶化させた。

5 次いで、2軸延伸ブロー延伸成形機（S I D E L社製：S B O L A B）を使用し、開口端部を結晶化したプリフォームの胴部を赤外線ヒーターにより110°Cまで加熱し、金型温度を150°Cに設定したブロー金型内で圧縮空気を吹き込み、容量500m³の積層容器を成形した。延伸倍率は約7倍（軸方向約2.2倍、周方向約3.2倍）とした。
10 ブロー成形において成形した容器を10秒間金型に密着させ、容器胴部全体を熱固定した。その後、容器内部に冷却用の空気を3秒間吹き込み、金型から容器を取り出した。得られた容器の物性を表4に示す。

15 (比較例7)

PET（三井化学株式会社製：J125）を予備乾燥して樹脂中の水分を除去した後、共射出成形機（日精エー・エス・ビー機械株式会社製：A S B - 5 0 T）を一方の射出ユニットを使用して、開口端部を有するプリフォーム（重量：約32g）を射出成形した。このとき、
20 シリンダー温度は280°Cとし、射出成形金型の金型温度は10°Cとした。このプリフォームの開口端部を赤外線ヒーターにより180°Cに加熱し、結晶化させた。

次いで、2軸延伸ブロー延伸成形機（S I D E L社製：S B O L A B）を使用し、開口端部を結晶化したプリフォームの胴部を赤外線ヒーターにより110°Cまで加熱し、金型温度を150°Cに設定したブロー金型内で圧縮空気を吹き込み、容量500m³の積層容器を成形した。延伸倍率は約7倍（軸方向約2.2倍、周方向約3.2倍）と

した。ブロー成形において成形した容器を10秒間金型に密着させ、容器胴部全体を熱固定した。その後、容器内部に冷却用の空気を3秒間吹き込み、金型から容器を取り出した。得られた容器の物性を表4に示す。

5

(表3)

	実施例 7 (GI70)	実施例 8 (GI90)	実施例 9 (GI95)	実施例 10 (GI98)	実施例 11 (GT96)	実施例 12 (GN98)	比較例 3 (PGA)
密度 [kg/m ³]	1426	1473	1497	1502	1495	1492	1590
還元粘度 I V [dl/g]	0.64	0.77	0.67	0.63	1.0	0.75	不溶解
ガラス転移温度 [°C]	41.0	38.8	38.3	37.6	38.6	41.7	(43)*1
冷結晶化温度 [°C]	—	—	123.6	106.2	137.8	142.8	—
融点 [°C]	—	—	195.6	208.0	186.9	189.6	222.9
融解熱 [J/g]	—	—	52.9	68.9	10.1	8.7	76.7
組成 *4	グリコール酸 [mol%]	71.2	86.9	94.8	97.9	94.8	95.6
	芳香族 ジカルボン酸	IA	IA	IA	IA	TA	26NDA
1349+0.85*M	1410	1423	1430	1432	1430	1430	1434
炭酸ガス 透過係数 *3	0.85	0.3	0.2	0.15	0.25	0.17	0.1
酸素ガス 透過係数 *3	0.34	0.1	0.06	0.05	0.08	0.05	0.03

*1 ガラス転移温度が不明瞭

*2 溶媒に溶解しなかつたため推定値

*3 (ml · mm/m² · day · atm)

10 *4 GA: グリコール酸、IA: イソフタル酸、TA: テレフタル酸、2,6NDA:
2,6ナフタレンジカルボン酸

(表4)

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
層構成 厚み(μm)	PET/G170/PET 170/50/170	PET/G190/PET 170/50/170	PET/G195/PET 170/50/170	PET/G198/PET 170/50/170	PET/G196/PET 170/50/170	PET/GN98/PET 170/50/170
熱固定 150°C × 10sec	有	有	有	有	有	有
酸素透過係数 (ml/bottle・day・atm)	0.013	0.005	0.003	0.003	0.004	0.003
透明性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐熱性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
層間の接着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
容器のリサイクル性 (シートのヘイス値)	3	3	6	10	5	5
	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7		
層構成 厚み(μm)	PET/PGA/PET 170/50/170	PET/MXD6/PET 170/50/170	PET/EVOH/PET 170/50/170	PET 390		
熱固定	有	有	有	有		
酸素透過係数 (ml/bottle・day・atm)	0.003	0.010	0.010	0.030		
透明性	不良	良好	不良	良好		
耐熱性	良好	良好	良好	良好		
層間の接着性	不良 (剥離)	不良 (剥離)	不良 (剥離)	—		
容器のリサイクル性 (シートのヘイス値)	88	15	91	1		

産業上の利用可能性

本発明により、高濃度のオキシカルボン酸と芳香族ジカルボン酸とを共重合した特定の密度領域のポリエステル樹脂が提供される。この樹脂は高度なガスバリア性を有し、機械的性質、透明性、耐加水分解性などに優れ、各種、ガスバリア包装材料に利用される。また、ポリエチレンテレフタレートとの混和性、接着性に優れるため、ポリエチレンテレフタレートのガスバリア性改質材として、さらにはポリエチレンテレフタレートと積層成形する材料として好適に用いることができる。ポリエチレンテレフタレートとの樹脂組成物やポリエチレンテレフタレートとの積層成形体は、ガスバリア性に優れ、機械的性質、耐熱性、透明性に優れるため、フィルム、シート、中空成形容器などの形状で食品包装、食品容器、医用材料、工業材料などに幅広く利用することができ、さらに、その使用後、回収、再資源化もポリエチレンテレフタレート同様に行うことが可能である。

請求の範囲

1.

ポリエステル樹脂であって、その全構成単位を 100 モル% とすると
き、

5 (a-1) 炭素数 5 以下のオキシカルボン酸単位を 45 ~ 99 モル% 含み、

(a-2) 芳香族ジカルボン酸単位を 0.5 ~ 27.5 モル% 含み、

(a-3) 炭素数 4 以下の脂肪族ジオール単位を 0.5 ~ 27.5 モル%
含み、

10 (a-1) 炭素数 5 以下のオキシカルボン酸単位と、(a-2) 芳香族ジカル
ボン酸単位と、(a-3) 炭素数 4 以下の脂肪族ジオール単位を合計で 9
5 モル% 以上含有し、

かつオキシカルボン酸の含有量を M モル% とするとき、ポリエステル
樹脂の密度 ρ (kg/m³) との関係が、下記式 1 を満たすことを特
徴とするポリエステル樹脂 (A)。

15 $\rho \geq 1349 + M \times 0.85$ [式 1]

2.

前記炭素数 5 以下のオキシカルボン酸単位がグリコール酸であること
を特徴とする請求の範囲 1 に記載のポリエステル樹脂 (A)。

20

3.

前記芳香族ジカルボン酸単位が、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカ
ルボン酸、テレフタル酸から選ばれる少なくとも 1 種のジカルボン酸
単位である請求の範囲 1 に記載のポリエステル樹脂 (A)。

25

4.

下記オキシカルボン酸共重合ポリエステル樹脂 (A) からなる層と、
結晶性ポリエステル樹脂 (B) からなる層とを少なくとも有する積層

体からなる成形体。

(A)：オキシカルボン酸共重合ポリエステル樹脂であって、その全構成単位を100モル%とするとき、炭素数5以下のオキシカルボン酸単位を45～99モル%含み、炭素数5以下のオキシカルボン酸単位と芳香族ジカルボン酸単位とエチレングリコール単位を合計で95モル%以上含有してなり、下記式(1)を満たすオキシカルボン酸共重合ポリエステル樹脂。

$$\rho \geq 1349 + M \times 0.85 \quad \cdots \quad (1)$$

[ただし、 ρ は密度(kg/m³)、Mはオキシカルボン酸の含有量(モル%)を表す。]

5.

共重合ポリエステル樹脂(A)が、前記芳香族ジカルボン酸単位を0.5～27.5モル%含み、前記エチレングリコール単位を0.5～27.5モル%含むことを特徴とする請求の範囲4に記載の成形体。

6.

前記結晶性ポリエステル樹脂(B)が、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリエチレンイソフタレートよりなる群より選択されるポリエステルであることを特徴とする請求の範囲4に記載の積層体。

7.

ポリエステル樹脂(A)からなる層が結晶性ポリエステル樹脂(B)からなる層によって挟まれた構造を有することを特徴とする請求の範囲4から6のいずれかに記載の成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G63/60, B32B27/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B32B27/36, C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 182378 A2 (TEIJIN LTD.), 28 May, 1986 (28.05.86), Page 5, line 16 to page 6, line 3; page 6, lines 27 to 32; page 17, lines 1 to 10, 24 to 33 & JP 61-268753 A Page 1, lower left column, lines 5 to 13; page 1, lower right column, lines 7 to 14; page 3, lower left column, line 19 to page 3, lower right column, line 12; page 4, upper left column, line 19 to upper right column, line 3 & US 4729927 A	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 June, 2004 (21.06.04)

Date of mailing of the international search report
13 July, 2004 (13.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 C08G 63/60, B32B 27/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17B32B 27/36, C08G 63/00- 63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 182378 A2 (TEIJIN LIMITED) 1986.05.28、第5頁第16行-第6頁第3行、第6頁第 27-32行、第17頁第1-10行、第17頁第24-33行 & JP 61-268753 A、第1頁左下欄第5-13行、第 1頁右下欄第7-14行、第3頁左下欄第19行-第3頁右下欄第 12行、第4頁左上欄第19行-第4頁右上欄第3行 & US 4729927 A	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの
「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
21.06.2004

国際調査報告の発送日
13.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目 4番 3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聰

4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

第IV欄 要約（第1ページの5の続き）

本発明は、(a-1) 炭素数5以下のオキシカルボン酸単位4.5～9.9モル%、(a-2) 芳香族ジカルボン酸単位0.5～27.5モル%、(a-3) 炭素数4以下の脂肪族ジオール単位0.5～27.5モル%を含み、(a-1)～(a-3)を95モル%以上含有し、オキシカルボン酸の含有量をMモル%とするとき、密度 ρ (kg/m³) $\geq 1349 + M \times 0.85$ となるポリエステル樹脂を提供する。